

CARBON FIBER PRECURSOR FIBER BUNDLE

Publication number: JP2002020927 (A)

Also published as:

JP3892212 (B2)

Publication date: 2002-01-23

Inventor(s): IKEDA KATSUHIKO; HOSHINO MASAKAZU; YAMAMOTO TAKATOMI; OKAMOTO MASAJI; MAKISHIMA TOSHIHIRO; SHIMOTASHIRO ARI

Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- **international:** D01F6/18; D01F9/22; D01F6/18; D01F9/14; (IPC1-7): D01F6/18; D01F9/22

- **European:**

Application number: JP20000201535 20000703

Priority number(s): JP20000201535 20000703

Abstract of JP 2002020927 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon fiber precursor fiber bundle capable of providing a bulky carbon fiber bundle good in resin impregnating and opening properties, having a high strength and further high coherency and good in passableness in a baking step. **SOLUTION:** This carbon fiber precursor fiber bundle comprises single fibers of an acrylonitrile-based polymer and the ratio of the major axis to the minor axis (major axis/minor axis) of the fiber cross section of the single fibers is 1.05-1.6. The amount of Si measured by an inductively coupled plasma(ICP) emission spectrometry is within the range of 500-4,000 ppm.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20927

(P2002-20927A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51) Int.Cl.⁷
 D 0 1 F 6/18
 9/22

識別記号

F I
 D 0 1 F 6/18
 9/22

テマコード*(参考)
 E 4 L 0 3 5
 4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願2000-201535(P2000-201535)

(22)出願日 平成12年7月3日(2000.7.3)

(71)出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (72)発明者 池田 勝彦
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
 (72)発明者 星野 正和
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
 (74)代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素繊維前駆体繊維束

(57)【要約】

【課題】樹脂含浸性、開織性が良好で、強度が高く、
 高高な炭素繊維束を得ることができ、かつ集束性が高
 く、焼成工程通過性が良好な炭素繊維前駆体繊維束を提
 供する。

【解決手段】アクリロニトリル系重合体の単繊維から
 なる炭素繊維前駆体繊維束であって、単繊維の繊維断面
 の長径と短径との比(長径/短径)が、1.05~1.
 6であり、ICP発光分析によって測定されるSi量
 が、500~4000 ppmの範囲である炭素繊維前駆
 体繊維束。

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、
単繊維の繊維断面の長径と短径との比(長径/短径)
が、1.05～1.6であり、
ICP発光分析によって測定されるSi量が、500～
4000ppmの範囲であることを特徴とする炭素繊維前
駆体繊維束。

【請求項2】単繊維強度が、5.0cN/dtex以上
であることを特徴とする請求項1記載の炭素繊維前駆
体繊維束。

【請求項3】単繊維の表面の中心線平均粗さ(Ra)
が、0.01～0.1μmであることを特徴とする請求
項1または請求項2記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項4】単繊維の表面の最大高さ(Ry)が、
0.1～0.5μmであることを特徴とする請求項1な
いし3いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項5】単繊維の表面に複数の皺を有し、となり
あう局部山頂の間隔(S)が、0.2～1.0μmであ
ることを特徴とする請求項1ないし4いずれか一項に記
載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項6】繊維束の水分率が、15重量%以下であ
ることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記
載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項7】繊維束を構成する単繊維の数が、120
00本以下であることを特徴とする請求項1ないし6い
ずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項8】繊維束の交絡度が、5ヶ/m～20ヶ/
mの範囲であることを特徴とする請求項1ないし7い
ずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維強化複合材料の強化材として使用される炭素繊維束の製造に適したアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維強化複合材料には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等が使用されている。中でも、炭素繊維は、比強度、比弾性率、耐熱性、耐薬品性等に優れ、航空機用途、ゴルフシャフト、釣り竿等のスポーツ用途、一般産業用途の繊維強化複合材料の強化材として使用されている。このような繊維強化複合材料は、例えば、以下のようにして製造される。

【0003】まず、ポリアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる前駆体繊維束を、焼成工程(耐炎化工程)にて空気などの酸化性気体中、200～300°Cの温度で焼成して耐炎繊維束を得る。次いで、炭素化工程にて、不活性雰囲気中、300～2000°Cの温度で耐炎繊維束を炭素化して炭素繊維束を得る。そして、この炭

素繊維束を、必要に応じて織物等に加工した後、これに合成樹脂を含浸させ、所定形状に成形することにより繊維強化複合材料を得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】炭素繊維束の製造に用いられる前駆体繊維束には、焼成工程において繊維束がばらけて、繊維束を構成する単繊維が隣接する繊維束に絡まったり、ローラに巻き付いたりしないように、高い集束性が要求される。しかしながら、集束性の高い前駆体繊維束から得られる炭素繊維束は、その集束性の高さのため、樹脂が含浸しにくいという問題を有していた。

【0005】また、炭素繊維束を製織して得られる炭素繊維織物は、樹脂を含浸する際に、樹脂のボイドが発生しないように、できるだけ目開きの少ない織物とする必要がある。そのために、製織中または製織後に何らかの開織処理が施される。しかしながら、集束性の高い前駆体繊維束から得られる炭素繊維束は、その集束性の高さのため、開織しにくいという問題を有していた。また、炭素繊維織物は、目空きの少ない均一な織り目が要求されるため、嵩高い炭素繊維束が必要とされていた。

【0006】よって、本発明の目的は、樹脂含浸性、開織性が良好で、強度が高く、嵩高い炭素繊維束を得ることができる、かつ集束性が高く、焼成工程通過性が良好な炭素繊維前駆体繊維束を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、単繊維の繊維断面の長径と短径との比(長径/短径)が、1.05～
1.6であり、ICP発光分析によって測定されるSi量が、500～4000ppmの範囲であることを特徴とする。

【0008】また、単繊維強度は、5.0cN/dtex以上であることが望ましい。また、単繊維の表面の中心線平均粗さ(Ra)は、0.01～0.1μmであることが望ましい。また、単繊維の表面の最大高さ(Ry)は、0.1～0.5μmであることが望ましい。また、単繊維の表面に複数の皺を有し、となりあう局部山頂の間隔(S)が、0.2～1.0μmであることが望ましい。

【0009】また、繊維束の水分率は、15重量%以下であることが望ましい。また、繊維束を構成する単繊維の数は、12000本以下であることが望ましい。また、繊維束の交絡度は、5ヶ/m～20ヶ/mの範囲であることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、複数のアクリロニトリル系重合体の単繊維を束ねたトウである。アクリロニトリル系重合体としては、アクリロニトリル単位を95

重量%以上含有する重合体が、該炭素繊維前駆体繊維束を焼成して得られる炭素繊維束の強度発現性の面で好ましい。アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルと、必要に応じてこれと共に重合しうる单量体とを、水溶液中におけるレドックス重合、不均一系における懸濁重合、分散剤を使用した乳化重合などによって、重合させて得ることができる。

【0011】アクリロニトリルと共に重合しうる单量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の酸類およびそれらの塩類；マレイイン酸イミド、フェニルマレイインド、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル；スチレンスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダ、 β -スチレンスルホン酸ソーダ、メタアリルスルホン酸ソーダ等のスルホン基を含む重合性不饱和单量体；2-ビニルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジン等のビリジン基を含む重合性不饱和单量体等が挙げられる。

【0012】本発明におけるアクリロニトリル系重合体の单纖維の纖維断面の長径と短径との比(長径/短径)は、1.05~1.6であり、好ましくは、1.1~1.3であり、より好ましくは1.15~1.25である。長径/短径比がこの範囲内にあれば、前駆体繊維束の焼成工程通過性と、これから得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性とを同時に満足することができる。長径/短径比が1.05未満では、单纖維間の空隙が減少し、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性が悪くなり、嵩高さが不十分となる。長径/短径比が1.6を超えると、繊維束の集束性が低下し、焼成工程通過性が悪化する。また、ストランド強度が著しく低下する。

【0013】ここで、单纖維の纖維断面の長径と短径との比(長径/短径)は、以下のようにして決定される。内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用のアクリロニトリル系重合体の纖維を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備する。ついで、該試料をアクリロニトリル系重合体の纖維断面が上に向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で纖維断面を観察し、单纖維の纖維断面の長径および短径を測定し、長径:短径=長径/短径の比率が決定される。

【0014】本発明の炭素繊維前駆体繊維束のSi量は、500~4000ppmの範囲であり、好ましくは1000~3000ppmの範囲である。Si量がこの

範囲内にあれば、前駆体繊維束の焼成工程通過性と、これから得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性とを同時に満足することができる。Si量が500ppm未満では、繊維束の集束性が低下し、焼成工程通過性が悪化する。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する。Si量が4000ppmを超えると、前駆体繊維束の焼成時にシリカが多く飛散し、焼成安定性が悪くなる。また、得られる炭素繊維束がばらけにくくなり、樹脂含浸性および開織性が悪くなる。

【0015】このSi量は、炭素繊維前駆体繊維束を製造する際に使用されるシリコン系油剤に由来するものである。ここで、Si量は、ICP発光分析装置を用いて測定することができる。

【0016】本発明におけるアクリロニトリル系重合体の单纖强度は、好ましくは5.0cN/dtex以上であり、より好ましくは6.5cN/dtex以上であり、さらに好ましくは7.0cN/dtex以上である。单纖强度が5.0cN/dtex未満では、焼成工程での单糸切れによる毛羽の発生が多くなって焼成工程通過性が悪くなる。

【0017】ここで、アクリロニトリル系重合体の单纖强度は、单纖維自動引張強伸度測定機(オリエンテックUTM II-20)を使用し、台紙に貼られた单纖維をロードセルのチャックに装着し、毎分20.0mmの速度で引っ張り試験を行い強伸度を測定することによって求められる。

【0018】本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、单纖維の表面に繊維束の長手方向に延びる皺を有していることが好ましい。このような皺の存在により、本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、良好な集束性を有すると同時に、得られる炭素繊維束は、良好な樹脂含浸性と開織性とを有するようになる。このような皺の深さは、以下の中心線平均粗さ(Ra)、最大高さ(Ry)および局部山頂の間隔(S)によって規定される。

【0019】本発明の炭素繊維前駆体繊維束の单纖維の表面の中心線平均粗さ(Ra)は、好ましくは0.01~0.1μmであり、より好ましくは0.02~0.07μmであり、さらに好ましくは0.03~0.06μmである。中心線平均粗さ(Ra)が0.01μm未満では、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性が悪くなり、嵩高さが不十分となる。中心線平均粗さ(Ra)が0.1μmを超えると、繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、繊維束の集束性を低下させる。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する。

【0020】ここで、中心線平均粗さ(Ra)とは、図1に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基づき長さだけ抜き取り、この抜取り部分の中心線mから測定曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均した値である。中心線平均粗さ(Ra)は、レーザー顕微鏡を用い

ことによって測定される。

【0021】本発明の炭素繊維前駆体繊維束の表面の最大高さ(R_y)は、好ましくは $0.1\sim0.5\mu m$ であり、より好ましくは $0.15\sim0.4\mu m$ であり、さらに好ましくは $0.2\sim0.35\mu m$ である。最大高さ(R_y)が $0.1\mu m$ 未満では、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性が悪くなり、嵩高さが不十分となる。最大高さ(R_y)が $0.5\mu m$ を超えると、繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、繊維束の集束性を低下させる。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する。

【0022】ここで、最大高さ(R_y)とは、図2に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さLだけ抜き取り、この抜取り部分の山頂線および谷底線と中心線mとの間隔、 R_p および R_v の合計値である。最大高さ(R_y)は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0023】また、これら歓の間隔を規定するバラメータである、局部山頂の間隔(S)は、好ましくは $0.2\sim1.0\mu m$ であり、より好ましくは $0.3\sim0.8\mu m$ であり、さらに好ましくは $0.4\sim0.7\mu m$ である。局部山頂の間隔(S)が $0.2\mu m$ 未満では、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性が悪くなり、嵩高さが不十分となる。局部山頂の間隔(S)が $1.0\mu m$ を超えると、繊維束の表面積が増加して静電気が発生し易くなり、繊維束の集束性を低下させる。また、得られる炭素繊維束のストランド強度が低下する。

【0024】ここで、局部山頂の間隔(S)とは、図3に示すように、粗さ曲線からその中心線mの方向に基準長さしだけ抜き取り、この抜取り部分の隣り合う局部山頂間の間隔 S_1 、 S_2 、 S_3 、 \dots の平均値Sである。局部山頂の間隔(S)は、レーザー顕微鏡を用いることによって測定される。

【0025】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の水分率は、好ましくは15重量%以下であり、より好ましくは、10重量%以下であり、さらに好ましくは、3～5重量%である。水分率が15重量%を超えると、繊維束にエアを吹き付け交絡を施した際に、単繊維が交絡にくくなり、その結果、繊維束がばらけやすくなって焼成工程通過性が悪くなる。

【0026】ここで、水分率は、ウェット状態にある繊維束の重量 w と、これを $105^{\circ}C\times2$ 時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量 w_0 とにより、水分率(重量%) = $(w - w_0) \times 100 / w_0$ によって求めた数値である。

【0027】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束を構成するアクリロニトリル系重合体の単繊維の数は、好ましくは、12000本以下であり、より好ましくは6000本以下であり、さらに好ましくは3000本以下である。単繊維の数が12000本を超えると、トウハン

ドリングおよびトウボリュームが増加し、乾燥負荷が増大することから、紡糸速度を上げることができなくなる。また、均一な交絡を与える事が困難となり、その結果、焼成工程での通過性が悪化する。

【0028】また、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の交絡度は、好ましくは5～20ヶ/mの範囲であり、より好ましくは10～14ヶ/mの範囲である。交絡度が5ヶ/m未満では、繊維束がばらけやすくなり、焼成工程通過性が悪くなる。交絡度が20ヶ/mを超えると、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性が悪くなる。

【0029】ここで、炭素繊維前駆体繊維束の交絡度とは、繊維束中の1本の単繊維が隣接する他の単繊維と1mの間に何回交絡しているかを示すバラメータである。交絡度は、フックドロップ法により測定される。

【0030】次に、本発明の炭素繊維前駆体繊維束の製造方法について説明する。本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、アクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸原液を、紡糸口金を通して、有機溶剤の濃度50～70重量%、温度30～50°Cの有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にするとともに、該第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引取り速度で引き取る。ついで、この凝固糸を、有機溶剤の濃度50～70重量%、温度30～50°Cの有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.2～2.5倍に延伸する。

【0031】続いて、第2凝固浴中の延伸を終えた膨潤状態にある繊維束に対して3倍以上の湿熱延伸を行う。ついで、この繊維束に対してシリコン系油剤の添油処理を行った後、この繊維束を乾燥し、さらにスチーム延伸機で2～4倍に延伸する。この繊維束に対して、タッチロールで水分率の調整を行い、続いて、この糸にエアーを吹き付けて交絡を施し、炭素繊維前駆体繊維束を得る。

【0032】紡糸原液に使用するアクリロニトリル系重合体に対する有機溶剤としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、ジメチルアセトアミドは、溶剤の加水分解による性状の悪化が少なく、良好な紡糸性を与えるので、好適に用いられる。

【0033】ここで、第1凝固浴と第2凝固浴の有機溶剤の濃度を同じにする、第1凝固浴と第2凝固浴の温度を同じにする、さらには紡糸原液の有機溶剤と第1凝固浴に用いる有機溶剤と第2凝固浴に用いる有機溶剤とを同じものにする等の手段を探ることにより、第1凝固浴および第2凝固浴の調製が容易となり、しかも溶剤回収上のメリットも生ずる。

【0034】また、アクリロニトリル系重合体のジメチルアセトアミド溶液からなる紡糸原液と、ジメチルアセ

トアミド水溶液からなる第1凝固浴と、該第1凝固浴と同じ温度および組成成分のジメチルアセトアミド水溶液からなる第2凝固浴とを使用すると、纖維断面の長径／短径比が1.05～1.6の単纖維の製造を容易に行えるようになる。

【0035】また、第1凝固浴と第2凝固浴の有機溶剤の濃度を低くすることによって、纖維断面の長径／短径比が大きい単纖維が得られる。一方、第1凝固浴と第2凝固浴の有機溶剤の濃度を高くすることによって、纖維断面の長径／短径比が1.0に近い単纖維が得られる。

【0036】紡糸原液を押し出すための紡糸口金には、アクリロニトリル系重合体の単纖維の一般的な太さである、1.0デニール(1.1dTex)程度のアクリロニトリル系重合体の単纖維を製造する際の孔径、すなわち15～100μmの孔径のノズル孔を有する紡糸口金を使用できる。「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」は、0.8倍以下とされることにより、良好な紡糸性を維持することができる。

【0037】このような炭素纖維前駆体纖維束の製造方法においては、第1凝固浴から引き上げた凝固糸は、該凝固糸が含有する液体中の有機溶剤の濃度が、該第1凝固浴における有機溶剤の濃度を超えていたので、凝固糸の表面だけが凝固した半凝固状態にある凝固糸になり、次工程の第2凝固浴中での延伸性が良好な凝固糸になる。

【0038】また、第1凝固浴から引き出した凝固液を含んだままの膨潤状態にある凝固糸は、空气中で延伸することも可能であるが、この凝固糸を上記方法のように第2凝固浴中で延伸する手段を探ることにより、凝固糸の凝固を促進させることができ、また、延伸工程での温度制御も容易になる。

【0039】第2凝固浴中での延伸倍率は、1.2倍よりも低くすると、均一に配向した纖維が得られなくなり、2.5倍よりも高くすると、単纖維切れが発生し易くなり、紡糸安定性が低下し、しかもその後の湿熱延伸工程での延伸性が悪化する。

【0040】第2凝固浴中での延伸工程後の湿熱延伸は、纖維の配向をさらに高めるためのものである。この湿熱延伸は、第2凝固浴中での延伸を終えた膨潤状態にある膨潤纖維束を水洗に付しながらの延伸、あるいは熱水中での延伸によって行われる。中でも、高生産性の観点から、熱水中での延伸を行うのが好ましい。なお、この湿熱延伸工程での延伸倍率を3倍よりも低くすると、纖維の配向の向上が十分でなくなる。

【0041】また、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束の膨潤度を、70重量%以下にすることが好ましい。つまり、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束の膨潤度が70重量%以下にある纖維は、表層部と纖維内部とが均一に配向していることを意味するものである。第1凝固浴中の凝固糸の製造の際の「凝固糸の引

取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を下げるによって、第1凝固浴中の凝固糸の凝固を均一なものにした後、これを第2凝固浴中にて延伸することにより、内部まで均一に配向することができる。これによって、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束の膨潤度を70重量%以下とすることができる。

【0042】一方、第1凝固浴中の凝固糸の製造の際の「凝固糸の引取り速度／ノズルからの紡糸原液の吐出線速度」を高くすると、該第1凝固浴中の凝固と延伸とが同時に起こる。そのため、第1凝固浴中の凝固糸の凝固が不均一になる。従って、これを第2凝固浴中で延伸する工程を探っても、湿熱延伸を施した後の乾燥前の膨潤纖維束は膨潤度の高いものになってしまい、纖維内部まで均一に配向した纖維にはならない。

【0043】乾燥前の膨潤状態にある纖維束の膨潤度は、膨潤状態にある纖維束の付着液を遠心分離機(3000rpm、15分)によって除去した後の重量wと、これを105°C×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量w₀とにより、膨潤度(重量%)=(w-w₀)×100/w₀によって求めた数値である。

【0044】湿熱延伸を行った後の纖維束に対する添油処理には、一般的なシリコン系油剤を用いることができる。このシリコン系油剤は、1.0～2.5重量%の濃度に調製された後、使用される。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。本実施例における各測定は、以下の方法によって行った。

(断面形状) 内径1mmの塩化ビニル樹脂製のチューブ内に測定用のアクリロニトリル系重合体の纖維を通した後、これをナイフで輪切りにして試料を準備した。ついで、該試料をアクリロニトリル系重合体の纖維断面が上を向くようにしてSEM試料台に接着し、さらにAuを約10nmの厚さにスパッタリングしてから、PHILIPS社製XL20走査型電子顕微鏡により、加速電圧7.00kV、作動距離31mmの条件で纖維断面を観察し、単纖維の纖維断面の長径および短径を測定し、長径÷短径で長径／短径の比率を求めた。

【0046】(S_i量)まず、試料をテフロン(登録商標)製密閉容器にとり、硫酸、次いで硝酸で加熱酸分解した後、定容として、ICP発光分析装置としてジャーレルアッシュ製IRIS-APを用いて測定した。

(単纖維強度) 単纖維自動引張強伸度測定機(オリエンテックUTM II-20)を使用し、台紙に貼られた単纖維をロードセルのチャックに装着し、毎分20.0mmの速度で引っ張り試験を行い強伸度を測定した。

【0047】(交絡度) 乾燥状態にある炭素纖維前駆体の纖維束を用意し、垂下装置の上部に該纖維束を取り付け、上部つかみ部から下方1mにおもりを取り付けつけ下げた。ここで用いるおもり荷重は、デニール数の1/50

5のグラム数とした。該繊維束の上部つかみから1cm下部の点に該繊維束を2分割するようにフックを挿入し、2cm/Sの速度でフックを下降させた。フックが該繊維束の絡みによって停止した点までのフックの下降距離L(cm)を求め、次式によって交絡度を算出した。尚、試験回数はN=50とし、その平均値の小数点1桁まで求めた。

$$\text{交絡度} = 1000/L$$

ここで用いたフックは、直徑が0.5mm~1.0mmの針状で、表面が滑らかに仕上げ処理をしたものである。

(皺形状) 乾燥状態にある炭素繊維前駆体の繊維束をスライドガラスに貼り付け、レーザーテック株式会社製のレーザー顕微鏡VL2000を用い、繊維軸方向に対して垂直方向にRa、Ry、Sを測定した。

(水分率) ウエット状態にある炭素繊維前駆体の繊維束の重量wと、これを105°C×2時間の熱風乾燥機で乾燥した後の重量w'。とにより、水分率(重量%)=(w-w')×100/w'によって測定した。

【0048】また、得られたアクリロニトリル系繊維束および炭素繊維束の評価方法は、以下の通りである。

【0049】(樹脂含浸性) 炭素繊維束を約20cm切り取り、グリシジルエーテル中に約3cm浸し15分間放置した。グリシジルエーテル中から取り出した後3分間放置し、下から3.5cmのところで切り落とし、残った炭素繊維束の長さ、重量を測定した。炭素繊維束の目付けから吸い上げたグリシジルエーテルの重量割合を算出し、樹脂含浸性の指標とした。

(開織性) 炭素繊維束を0.06g/単繊維の張力下、走行速度1m/分で金属ロール上を走行させた際のトウ幅を測定し開織性の指標とした。

(炭素繊維のストランド強度) JIS-7601に準じて測定した。

【0050】[実施例1] アクリロニトリル、アクリ酸メチルおよびメタクリル酸を、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリル酸メチル単位/メタクリル酸単位=95/4/1(重量比)からなるアクリロニトリル系重合体を得た。このアクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21重量%の紡糸原液を調製した。

【0051】この紡糸原液を孔数3000、孔径75μmの紡糸口金を通して、濃度60重量%、温度30°Cのジメチルアセトアミド水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にし、第1凝固浴中からこの凝固糸を、紡糸原液の吐出線速度の0.8倍の引取り速度で引き取った。この凝固糸を引き続き濃度60質量%、温度30°Cのジメチルアセトアミド水溶液からなる第2凝固浴に導き、浴中にて2.0倍に延伸した。

【0052】ついで、この繊維束に対して水洗と同時に

4倍の延伸を行い、これに1.5重量%に調製したアミノシリコン系油剤を添油した。この繊維束を熱ロールを用いて乾燥し、スチーム延伸機にて2.0倍に延伸した。その後、タッチロールにて繊維束の水分率を調整し、この繊維束に繊維当たり5重量%の水分を含有させた。ついで、この繊維束を、エア圧405kPaのエアによって、交絡処理し、ワインダーで巻き取ることにより、単繊維度1.1dtexのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0053】得られたアクリロニトリル系繊維束について、断面形状、Si量、単繊維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、アクリロニトリル系繊維束を空気中230~260°Cの熱風循環式耐炎化炉にて50分間処理し耐炎化繊維束となし、ついで耐炎繊維束を窒素雰囲気中下で最高温度780°Cにて1.5分間処理し、さらに同雰囲気下で最高温度が1300°Cの高温熱処理炉にて約1.5分処理した後、重炭酸水素アンモニウム水溶液中で0.4Amin/mで電解処理を施し、炭素繊維束を得た。この炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0054】[実施例2] 第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を50重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維度1.1dtexのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0055】得られたアクリロニトリル系繊維束について、断面形状、Si量、単繊維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0056】[実施例3] 第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を65重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維度1.1dtexのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0057】得られたアクリロニトリル系繊維束について、断面形状、Si量、単繊維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0058】[実施例4] 第2凝固浴中における延伸倍率を2.5倍に変更し、スチーム延伸機による延伸倍率を1.6倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単繊維度1.1dtexのアクリロニトリル系繊維束を得た。

【0059】得られたアクリロニトリル系繊維束について、断面形状、Si量、単繊維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系繊維束を焼成して得られた炭素繊維束の樹

脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0060】[実施例5] 第2凝固浴中における延伸倍率を1.2倍に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0061】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0062】[実施例6] タッチロールにて調整される纖維束の水分率を10重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0063】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0064】[実施例7] タッチロールにて調整される纖維束の水分率を3重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0065】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0066】[実施例8] 繊維束に添油されるアミノシリコン系油剤の濃度を0.4重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0067】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0068】[実施例9] 交絡処理時のエア圧を290kPaに変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0069】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の

樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。

【0070】[比較例1] 第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を70重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして、単纖維の纖維断面の長径／短径比が1.02、単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0071】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。単纖維の纖維断面の長径／短径比が1.05未満のアクリロニトリル系纖維束から得られた炭素纖維束は、樹脂含浸性および開織性に劣っていた。

【0072】[比較例2] 第1凝固浴および第2凝固浴のジメチルアセトアミド濃度を40重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0073】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。単纖維の纖維断面の長径／短径比が1.6を超えるアクリロニトリル系纖維束は集束性に劣り、これから得られた炭素纖維束は、ストランド強度が低かった。

【0074】[比較例3] 繊維束に添油されるアミノシリコン系油剤の濃度を0.2重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0075】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。Si量が500ppm未満のアクリロニトリル系纖維束は集束性に劣り、これから得られた炭素纖維束は、ストランド強度が低かった。

【0076】[比較例4] 繊維束に添油されるアミノシリコン系油剤の濃度を2.5重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして単纖維繊度1.1d texのアクリロニトリル系纖維束を得た。

【0077】得られたアクリロニトリル系纖維束について、断面形状、Si量、単纖維強度、交絡度および皺形状を測定した。結果を表1に示す。さらに、このアクリロニトリル系纖維束を焼成して得られた炭素纖維束の樹脂含浸性、開織性およびストランド強度を評価した。結果を表2に示す。Si量が4000ppmを超えるアクリ

リロニトリル系繊維束から得られた炭素繊維束は、樹脂含浸性および開織性に劣っていた。

* [表1]

	断面形状 (長径/短径)	Si量 (ppm)	単繊維強度 (cN/dtex)	水分率 (重量%)	交絡度 (ヶ/m)	織形状		
						R _a (μm)	R _y (μm)	S(μm)
実 施 例	1	1.32	2500	7.2	5	12	0.05	0.33
	2	1.51	2650	6.8	5	11	0.08	0.35
	3	1.23	2600	7.7	5	12	0.04	0.32
	4	1.32	2550	7.5	5	13	0.08	0.40
	5	1.32	2500	6.1	5	12	0.03	0.29
	6	1.32	2500	7.3	10	6	0.05	0.33
	7	1.32	2500	7.2	3	15	0.05	0.33
	8	1.32	1600	7.3	5	12	0.05	0.33
	9	1.32	2500	7.2	5	7	0.05	0.33
比較 例	1	1.02	2600	7.3	5	3	0.02	0.05
	2	1.72	3400	4.8	5	15	0.12	0.65
	3	1.02	320	7.3	5	3	0.02	0.05
	4	1.02	4500	5.5	5	10	0.02	0.05

[0079]

[表2]

		炭素繊維束	
		樹脂含浸性 (%)	開織性 (mm)
実 施 例	1	4.76	2.5
	2	5.10	2.7
	3	3.60	2.1
	4	4.50	2.4
	5	4.46	2.3
	6	4.88	2.9
	7	4.71	2.1
	8	4.66	2.8
	9	3.98	2.9
比較 例	1	1.32	1.4
	2	7.22	3.2
	3	6.80	3.9
	4	1.22	1.2

[0080]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の炭素繊維前駆体繊維束は、単繊維の繊維断面の長径と短径との比(長径/短径)が、1.05~1.6であり、ICP発光分析によって測定されるS_i量が、500~4000 ppmの範囲であるので、集束性が高く、焼成工程通過性が良好であり、また、これから得られる炭素繊維束は、樹脂含浸性、開織性が良好で、強度が高く、嵩高となる。また、単繊強度が、5.00 cN/dtex以上

であれば、焼成工程での单糸切れによる毛羽の発生がすくなくなり、焼成工程通過性がさらに向上する。

20 【0081】また、単繊維の表面の中心線平均粗さ(R_a)が、0.01~0.1 μmであれば、集束性、焼成工程通過性がさらに向上し、また、これから得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、強度がさらに向上する。また、単繊維の表面の最大高さ(R_y)が、0.1~0.5 μmであれば、集束性、焼成工程通過性がさらに向上し、また、これから得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、強度がさらに向上する。また、単繊維の表面に複数の織を有し、局部山頂の間隔(S)が0.2~1.0 μmであれば、集束性、焼成工程通過性がさらに向上し、また、これから得られる炭素繊維束の樹脂含浸性、開織性、強度がさらに向上する。

30 【0082】また、繊維束の水分率が、15重量%以下であれば、繊維束の単繊維が交絡しやすくなり、焼成工程通過性がさらに向上する。また、繊維束を構成する単繊維の数が、12000本以下であれば、紡糸速度を上げることができる。また、均一な交絡を与える事ができ、その結果焼成工程での通過性が向上する。また、繊維束の交絡度が、5ヶ/m~20ヶ/mの範囲であれば、焼成工程通過性がさらに向上し、得られる炭素繊維束の樹脂含浸性および開織性がさらに向上する。

【図面の簡単な説明】

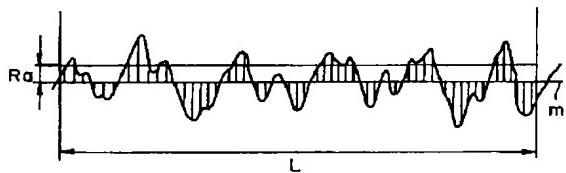
【図1】 中心線平均粗さ(R_a)を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

【図2】 最大高さ(R_y)を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

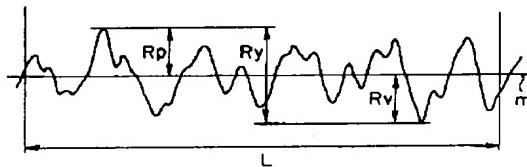
【図3】 局部山頂の間隔(S)を説明するための炭素繊維前駆体繊維束の単繊維の表面の断面図である。

40 40 【図面の簡単な説明】

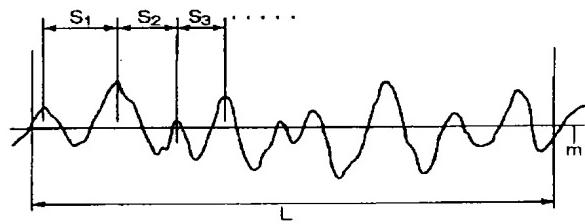
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 誠富
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 岡本 正司
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 横嶋 俊裕
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

(72)発明者 下田代 有生
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

F ターム(参考) 4L035 BB03 BB06 BB11 BB17 BB20
BB60 BB66 BB69 BB72 BB80
BB82 BB91 BB96 CC11 DD02
DD08 EE08 FF01 MB03 MB06
MB19
4L037 AT02 CS03 CT10 FA04 PA55
PA69 PA70 PC05 PF45 PF54
PF57 PS02 PS20

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成17年7月14日(2005.7.14)

【公開番号】特開2002-20927(P2002-20927A)

【公開日】平成14年1月23日(2002.1.23)

【出願番号】特願2000-201535(P2000-201535)

【国際特許分類第7版】

D 0 1 F 6/18

D 0 1 F 9/22

【F I】

D 0 1 F 6/18 E

D 0 1 F 9/22

【手続補正書】

【提出日】平成16年11月11日(2004.11.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】炭素繊維前駆体繊維束およびその製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のアクリロニトリル系重合体の単纖維からなる炭素繊維前駆体繊維束であって、単纖維の纖維断面の長径と短径との比(長径／短径)が、1.05～1.6であり、ICP発光分析によって測定されるSi量が、500～4000ppmの範囲であることを特徴とする炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項2】

単纖維強度が、5.0cN/dtex以上であることを特徴とする請求項1記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項3】

単纖維の表面の中心線平均粗さ(Ra)が、0.01～0.1μmであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項4】

単纖維の表面の最大高さ(Ry)が、0.1～0.5μmであることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項5】

単纖維の表面に複数の皺を有し、となりあう局部山頂の間隔(S)が、0.2～1.0μmであることを特徴とする請求項1ないし4いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項6】

繊維束の水分率が、15重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の炭素繊維前駆体繊維束。

【請求項 7】

纖維束を構成する単纖維の数が、12000本以下であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか一項に記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 8】

纖維束の交絡度が、5ケ/m～20ケ/mの範囲であることを特徴とする請求項1ないし7いずれか一項に記載の炭素纖維前駆体纖維束。

【請求項 9】

9.5重量%以上のアクリロニトリル単位を含有するアクリロニトリル系重合体の有機溶剤溶液からなる紡糸溶液を、有機溶剤濃度4.5～6.8重量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第1凝固浴中に吐出させて凝固糸にするとともに、この凝固糸を第1凝固浴中から紡糸原液の吐出線速度の0.8倍以下の引き取り速度で引き取る工程と、この凝固糸に有機溶剤濃度4.5～6.8重量%、温度30～50℃の有機溶剤水溶液からなる第2凝固浴中にて1.1～3倍の延伸を施す工程と、この延伸糸を乾燥した後に、この延伸糸に2～4倍のスチーム延伸を施す工程とを有することを特徴とする炭素纖維前駆体纖維束の製造方法。